

**FORMATION OF FILM ON METAL SURFACE****Publication number:** JP59064781**Publication date:** 1984-04-12**Inventor:** TERADA HARUMI; ODA NOBUYUKI; TSUBAKI SHINICHI**Applicant:** NIHON PARKERIZING**Classification:****- International:** C23C22/68; B05D3/10; C23C22/34; C23C22/48; C23C22/60; C23C22/83; B05D3/10; C23C22/05; C23C22/82; (IPC1-7): B05D3/10; C23F7/00**- European:** C23C22/34; C23C22/46; C23C22/60; C23C22/83**Application number:** JP19820171671 19820930**Priority number(s):** JP19820171671 19820930**Also published as:**

EP0153973 (A1)

DE3408573 (A1)

Report a data error here

**Abstract of JP59064781**

**PURPOSE:**To form a film excellent in corrosion resistance and close adhesiveness with a paint, by a public nuisance free treating method wherein a solution containing a organosilicon monomer having different reactive groups and fluorine compounds of Ti and Zr is applied to the surface of a metal to be dried. **CONSTITUTION:**To the surface of a steel plate, a zinc plated steel plate or an Al plate, an aqueous solution or an alcohol mixed aqueous solution containing an organosilicon monomer (a silane coupling agent) having two or more different reactive groups in its molecule and one or more fluorine compounds of Ti and Zr is applied and subsequently dried by hot air to form a film having excellent corrosion resistance and close adhesiveness with a paint suitable as under coat treatment of the paint in a film amount of about 10-300nm..

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59-64781

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 23 F 7/09

B 05 D 3/19

識別記号

庁内整理番号

7511-4K

7048-4F

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月12日

発明の数 1

審査請求 有

(全 5 頁)

⑭ 金属表面の皮膜形成方法

日本パーカラライジング株式会社  
技術研究所内

⑮ 特 願 昭57-171671

⑯ 発 明 者 椿神一

⑰ 出 願 昭57(1982)9月30日

東京都大田区仲池上2-14-12

⑱ 発 明 者 寺田治美

日本パーカラライジング株式会社

東京都大田区仲池上2-14-12

技術研究所内

日本パーカラライジング株式会社

⑲ 出 願 人

技術研究所内

日本パーカラライジング株式会社

⑳ 発 明 者 小田信行

東京都中央区日本橋一丁目15番

東京都大田区仲池上2-14-12

㉑ 代 理 人

外1名  
弁理士 秋元輝雄

明 細 書

1. 発明の名称

金属表面の皮膜形成方法

2. 特許請求の範囲

分子内に、二個以上の異なる反応基を持つ有機ケイ素系化合物、一種又は二種以上と、チタニウム及び又はホルモニウムの錯体化合物の群より選ばれた一種又は二種以上とを含有する水溶液、或いは、アルコールと水の混合水溶液を、金属表面に塗布したのち乾燥させることを特徴とする金属表面の皮膜形成方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、分子内に二個以上の異なる反応基を持つ有機ケイ素系化合物、いわゆるシロキサンリング開と、チタニウム及び又はホルモニウムの錯体化合物とからなる水溶液又はアルコール混合水溶液を、金属表面に塗布し、乾燥することにより、耐食性及び耐腐食性の優れた皮膜を形成させる表面処理方法に関するものである。

従来、金属の耐食性及び耐腐食性を向上させる

方法としては、クロム酸塩処理又はリン酸塩処理などが一般に行なわれている。クロム酸塩処理においては、化成皮膜は経時的に塗料密着性が低下するという欠点があり、又、クロム酸公害防止のための排水処理等によって煩雑であること、更に、化成皮膜からのクロム酸の溶出による二次公害発生源としての危険性がともなうなどの問題がある。又、リン酸塩処理では高濃度リン酸塩系、リン酸塩系などの皮膜処理が行なわれているが、リン酸塩処理は熱処理は熱処理性皮膜であり、塗料下地として使用した場合、その膜層にもよるが、折曲加工等によって結晶皮膜が破壊される等の問題がある。リン酸塩系皮膜の場合には、リン酸塩系皮膜に比較して皮膜が薄く耐食性が不十分である、或るが、クロム酸等の後処理が行なわれている。

本発明の目的は、前記した欠点を除去し、無公害表面処理法を開発したものであり、排水処理等に有利な塗布乾燥後、耐食性の優れた皮膜を形成することにある。

本発明者らは、前記を以てない無公害新薬剤製造法について鋭意検討を行なつた結果、分子内に二個以上の炭素原子を有する炭素基を持つ有機ケイ素化合物（以下シランカップリング剤と略称する）の一種又は二種以上と、チタニウム及び又はジルコニウムの弗素化合物の群より選ばれた一種又は二種以上を含む溶液又はアルコール混合水溶液を金属表面に塗布したのち、水漬することなく乾燥物を乾燥させることにより、耐食性及び耐腐蝕性の優れた皮膜を形成させることができることを見出し、本発明を完成するに至つた。

本発明の一つの成分であるシランカップリング剤は、無機質材料と有機質材料とを化学的に結合する性質があり、既に、工業製品の接着剤として広く利用されているが、食品と接触、高分子樹脂などの有機質材料との接着性、密着性を向上させるためにシランカップリング剤を金属表面に塗布し、食品表面処理皮膜として適用した場合、塗料、高分子樹脂等の塗膜の金属への密着性を向上し、乾燥効果は認められる。しかし、金属表面処理の

最大の目的である食品表面の耐食性の向上に対しては期待すべき効果は認められなく、実用的な食品表面処理皮膜として利用するには欠点があった。又、シランカップリング剤を食品表面処理用の組成々分に利用した食品接着剤として、特開昭59-63328、特開昭59-119338、特開昭59-130444、特公昭59-41731、特公昭59-41713、特公昭59-41712などがあり、此等の発明における金属表面処理液は、水溶性又は水分散性高分子樹脂、シリカ及び、チタニウム、ジルコニウム、モリブデン等の酸化物を配合したもの又は、有機化合物を含む処理液にシランカップリング剤を配合したものであるが、本発明者らは、痕腐害性の向上と共に、耐食性の向上、改善を図るため種々検討した結果、水溶性又は水分散性の高分子樹脂、リン酸塩、シリカ等を組成々分として使用することなく、シランカップリング剤の水溶性又はアルコール水溶液に、水溶性のチタニウム及び又はジルコニウムの弗素化合物の水溶液を添加して、混合溶解した組成液を食品表面に塗布したのち乾

燥させることにより、その表面に塗料密着性及び耐食性の優れた皮膜が形成されることを見出した。本発明の皮膜処理液は、極めて安定しているため、その処理液を適用した場合に組成々分などの乾燥の発生は無く、また、工業的規模で連続的に安定して食品表面を処理することができるもつて、その表面に塗料密着性、耐食性の優れた皮膜を形成させることができたとのことで実用性が高いことも見出した。チタニウム及び又はジルコニウムの弗素化合物を添加することにより耐食性が著しく向上改善される理由は明確ではないが、本発明の組成液の塗布への塗布乾燥の皮膜形成過程、又は、続いて行なわれる塗料、高分子樹脂などの塗膜形成過程で、シランカップリング剤成分と、チタニウム及び又はジルコニウムの弗素化合物との結合により、物理的、化学的に安定な複合皮膜が形成されるものと考えられる。更に、金属表面処理液に於て、弗素イオン、弗素化合物がリン酸イオン、リン酸塩に比べ、金属表面の不動態皮膜を良く溶解し、酸性化することが知られているが、本発明

の組成液に存在する弗素イオン、弗素化合物が前述の皮膜の溶解過程で金属表面に反応し、皮膜と皮膜との結合を向上するものと考えられる。

本発明のもう一つの目的は、極めて薄い10〜300nm程度の皮膜厚で塗料及び高分子樹脂の腐蝕の下部処理として優れた耐食性、耐腐蝕性を得ることであるが、この目的もまた本発明により達成されたのである。

本発明者等は、従来の食品接着剤に代る新しい食品表面処理液、即ちシランカップリング剤と、チタニウム及び又はジルコニウムの弗素化合物とを組成とする食品表面処理液を食品表面に塗布したのち乾燥させることにより、その表面に優れた耐食性、塗料密着性を有する皮膜を形成させることができることを見出して本発明を完成した。

本発明に於ける、分子内に二個以上の炭素原子を有する炭素基を持つ有機ケイ素系基体（いわゆるシランカップリング剤）とは、無機質と化学結合する以て塩基性メトキシ基、エトキシ基、プロパノール基などと、有機質材料（金属樹脂など）と化学結合する

叔塩基(ピニル基、エポキシ基、メタアクリル基、アミノ基など)を、分子内に持つ有機ケイ素単体であり、かかる化合物としては、トリメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、ピニルトリメトキシシラン、ピニルジメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -ブタジリジエトキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシランなどをあげることができる。チタニウム及び又はジルコニウムの非炭化合物の群として、チタン沸化水素酸、チタン沸化アンモン、ジルコニ沸化水素酸、ジルコニ沸化アンモンなどであり、又、チタニウム及び又はジルコニウムの金属、酸化物、水酸化物、硫酸アンモニウム塩及び、有機化合物を沸酸と反応させ、チタニウム又は、ジルコニウムの非炭化合物として水酸化し、使用することも

ジブチロールなどのアルコール類を添加すること。

本発明の塗膜に供される被塗物としては、通常の金属、例えば、銅、合金銅、アルミニウム及びアルミニウム合金、鋳鋼及び鍛鋼合金、亜鉛メッキ及び亜鉛メッキ鋼材、スズメッキ及びスズメッキ鋼材、などのほか、通常のリン酸塩鋼又はリン酸鉄塩鋼材、リン酸亜鉛処理亜鉛メッキ鋼材、リン酸塩処理スズメッキ鋼材、クロメート処理亜鉛メッキ鋼材などをあげることができる。本発明の成膜形成方法は通常の金属類に対しては、良機能的表面処理効果を得、その金属表面に耐食性、耐酸腐蝕性及び耐熱性の優れた皮膜を形成させる効果を与えるために適用するものであり、後者のリン酸塩処理鋼材、クロメート処理鋼材等に対しては、すでに処理されているそれ等の皮膜の極微細処理等、それ等の皮膜の耐食性並に耐熱耐腐蝕性を更に向上させる効果を与えることを目的として適用するのである。

本発明の表面処理液の濃度は、在公知の方法例えば、ハケ塗り、スプレー塗り、ロール塗り、

できる。

本発明に於けるシランカップリング剤の濃度は、0.5～100 g/l、好ましくは、1～50 g/lである。0.5 g/l以下では、シランカップリング剤の効果が始まらなくなり、100 g/l以上ではシランカップリング剤の効果はそれ以上著しく向上させることは期待できず、しかも経済的でない。第二成分であるチタニウム及び又はジルコニウムの非炭化合物の濃度は、チタニウム及び又はジルコニウム換算で0.01～5 g/l、好ましくは0.05～1.0 g/lである。0.01 g/l以下ではチタニウム及び又はジルコニウムの非炭化合物の効果が認められなくなり、5 g/l以上では経済的でない。シランカップリング剤とチタニウム及び又はジルコニウムの非炭化合物との比率は10～200:1(チタニウム、ジルコニウム換算値)、好ましくは10～100:1である。

又、本発明の表面処理液には、必要に応じてシランカップリング剤の水中に於ける溶解成分の可溶化剤、安定化剤としてメタノール、エタノール、

溶剤類などの何れの方法でも適用できる。

本発明の表面処理液の塗布後の乾燥は、通常の乾燥手段を用いることができ、乾燥温度としては60～300℃の範囲内の任意を選ぶことができる。

次に、本発明における実施例を示す。

#### 実施例1

##### 処理液組成

ピニルトリメトキシシラン	10 g	水で1リットル調成。この時のpHは4.6で十分。
(信濃化学工業製、商品名KBE1003)		
メタノール	100 g	
チタン沸化アンモン	1 g	

銅板、亜鉛メッキ鋼板及びアルミニウム板を、アルカリ性酸洗剤(信濃化学パーコトリーター364 g、日本パーカライジング製)の1多量熱水溶液を用いて洗浄した後、上記処理液で5秒間浸漬後ロール紋りを行い、125℃温度で30秒間乾燥を行なった。得た被処理板を、アクリル系塗料を20～25μ塗布し、200℃で3分間焼付乾燥した後、その塗膜板について試験したところ、表1

の如く、水浸明視法で処理したものは、耐食性、全析出率共に優れた試験結果を示した。

#### 実施例 2 ～ 4

下記の実施例 2 ～ 4 の組成処理液を用いて、実施例 1 と同一条件で試験、亜鉛ノック鋼板及びアルミニウム板を処理し、更に、実施例 1 と同一条件で後処理を行い、その後処理について試験を行った。

#### 実施例 2 の処理液組成

メタクリロキサンプロピレート ノックンシラン (信越化学工業製、 商品名 KBM503)	5 g	水で 1 L に調整 この時の pH は 3.5 であった。
エタノール	20 g	
ジメチルホルムアミド	0.2 g	
チタン非酸化水素酸	0.2 g	

#### 実施例 3 の処理液組成

N-β(アミノエチル)アミノ プロピルトリメトキシシラン (信越化学工業製、 商品名 KBM603)	30 g	水で 1 L に調整 この時の pH は 11.0 であった。
チタン非化アンモン	3 g	

#### 比較例 2 の処理液組成

(実施例 2 の処理液組成からジメチルホルムアミド及びチタン非酸化水素酸を除いたもの)

メタクリロキサンプロピレート ノックンシラン	5 g	水で 1 L に調整 この時の pH は 3.5 であった。
エタノール	20 g	

#### 比較例 3 の処理液組成

(実施例 3 の処理液組成からチタン非化アンモンを除いたもの)

N-β(アミノエチル)アミノ プロピルトリメトキシシラン	30 g	水で 1 L に調整 この時の pH は 11.0 であった。
---------------------------------	------	------------------------------------

#### 比較例 4 の処理液組成

(実施例 4 の処理液組成からジメチルホルムアミドを除いたもの)

アミノプロピルトリメトキシ シラン	10 g	水で 1 L に調整 この時の pH は 10.5 であった。
----------------------	------	------------------------------------

#### 比較例 5

アルミニウム板をアルカリ性試験液(前述のロータリー 354 号)の 1 倍加熱水溶液を用いて溶

#### 実施例 4 の処理液組成

アミノプロピルトリメトキシ シラン (信越化学工業製、 商品名 KBM603)	10 g	水で 1 L に調整 この時の pH は 11.0 であった。
ジメチルホルムアミド	1 g	

この時の実施例 2 ～ 4 処理液で処理したものの耐食性、後処理等は、表 1 の如く優れた試験結果を示した。

#### 比較例 1 ～ 4

下記の比較例 1 ～ 4 の組成処理液を用いて、実施例 1 と同一条件で試験、亜鉛ノック鋼板及びアルミニウム板を処理し、更に、実施例 1 と同一条件で後処理を行い、その後処理について試験を行った。

#### 比較例 1 の処理液組成

(実施例 1 の処理液組成からチタン非化アンモンを除いたもの)

ビニルトリエトキシシラン	10 g	水で 1 L に調整 この時の pH は 4.5 であった。
メタノール	100 g	

淨化した後、クロレート処理(登録商標ガンアイ 713)の 7 倍加熱水溶液で化成膜形成処理したものを、実施例 1 と同一条件で後処理を行い、その後処理について試験を行った。

表 1

試験箇所	処 理	浸水試験時間 (注1)	ゴバン目エリタセン (注2)	試験後のゴバン目 エリタセン(注2)
管	実施例 1	120 時間	100	
	対 照	120 *	100	
	対 照	140 *	100	
	対 照	120 *	100	
	比較例 1	20 *	100	
	対 照	20 *	100	
	対 照	20 *	100	
	対 照	20 *	100	
	対 照	20 *	100	
	対 照	20 *	100	
管	実施例 1	240 *	100	
	対 照	240 *	100	
	対 照	300 *	100	
	比較例 1	48 *	100	
	対 照	48 *	100	
	対 照	48 *	100	
	対 照	48 *	100	
	対 照	48 *	100	
	対 照	48 *	100	
	対 照	48 *	100	
管	実施例 1	500 *	100	100
	対 照	500 *	100	100
	対 照	500 *	100	100
	対 照	500 *	100	100
	比較例 1	72 *	100	100
	対 照	72 *	100	100
	対 照	72 *	100	100
	対 照	72 *	100	100
	対 照	72 *	100	100
	対 照	72 *	100	100
管	比較例 1	500 *	100	50
	対 照	500 *	100	50
管	比較例 1	72 *	100	50
	対 照	72 *	100	50

## (注1) 浸水試験試験

JIS 5-231? に準拠し、浸水試験装置を用いて、  
管のフタを発生までの時間で表記した。

## (注2) ゴバン目エリタセン

日本材料工業会「浸水試験法」記載の試験  
法で、100 ゴバン目エリタセンを試験に用いて、  
そのゴバン目が割れた試験の表面をエリ  
タセン試験器で3回押し、その表面に  
接着テープを圧着させる。次に、その  
テープを管から引き剥して、ゴバン目か  
ら亀裂が剥離したかつた目数を表示した。

## (注3) 経時後のゴバン目エリタセン

試験管を40℃で7日間放置後、試験を行  
ない、その結果について(注2)の試験  
を行なった。

特許出願人 日本パイプライン株式会社

代 理 人 秋 元 輝

向 秋 元 平 二